

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146588

(P2002-146588A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 25 D 5/18  
5/08  
21/10  
21/12

識別記号

301

F I

C 25 D 5/18  
5/08  
21/10  
21/12

テマコト<sup>\*</sup> (参考)

4K024  
301  
K

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-242227(P2001-242227)  
(22) 出願日 平成13年8月9日(2001.8.9)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-258325(P2000-258325)  
(32) 優先日 平成12年8月29日(2000.8.29)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

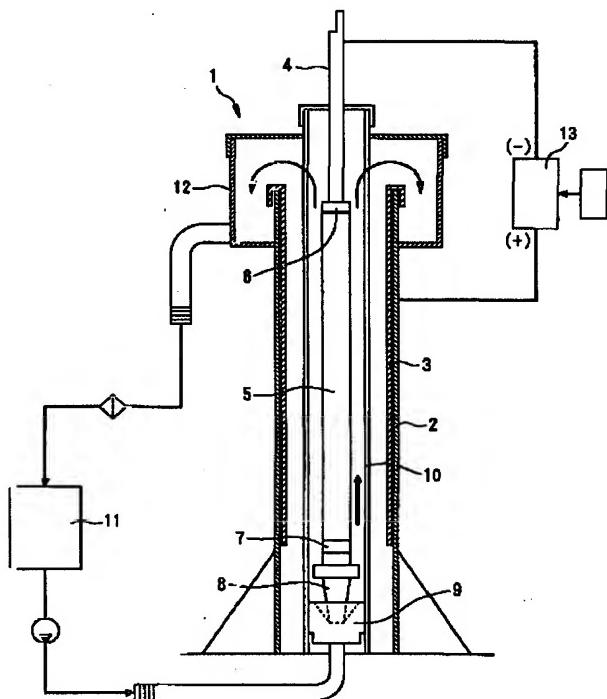
(71) 出願人 000201766  
創輝株式会社  
静岡県掛川市逆川200番地の1  
(72) 発明者 佐倉 康男  
静岡県掛川市逆川200番地の1 創輝株式  
会社内  
(72) 発明者 土屋 五十洋  
静岡県掛川市逆川200番地の1 創輝株式  
会社内  
(74) 代理人 100066980  
弁理士 森 哲也 (外2名)

(54) 【発明の名称】 金属めっき方法

(57) 【要約】

【課題】光沢が良く且つ耐食性、耐摩耗性に優れた金属めっき皮膜を得る金属めっき方法を提供する。

【解決手段】周期的に通電するパルス電解にてパルスめっきする金属めっき方法である。パルス電解の条件として、格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比が0.28以下となるパルス周波数及び電流密度とし、そのパルス周波数のデューティ比を0.5以下とし、パルス波形の歪により発生する完全休止時間を、電流中断時間の2分の1以上とする。被めっき体5に接触するめっき液を、めっき面に沿って均一な流れで且つ0.04(m/秒)以上の流速で流动させた状態で上記めっきを行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期的に通電するパルス電解にてパルスめっきする金属めっき方法であって、パルス電解の条件として、格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比が0.28以下となるパルス周波数及び電流密度とし、そのパルス周波数のデューティ比を0.5以下とし、パルス波形の歪により発生する完全休止時間を、電流中断時間の2分の1以上とすることを特徴とする金属めっき方法。

【請求項2】 パルス周波数を900Hz以上とすることを特徴とする請求項1に記載した金属めっき方法。

【請求項3】 被めっき体に接触するめっき液を0.04(m/秒)以上の流速で流動させた状態でパルスめっきを行うことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載した金属めっき方法。

【請求項4】 パルス周波数を900Hz以上と共に、格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比をY、パルス周波数をX(Hz)とした場合に、下記式を満足することを特徴とする請求項3に記載した金属めっき方法。

$$Y \leq -0.0932 \times 1n(X) + 0.8376$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パルス電解による電気めっきによって、めっき液内に浸漬した被めっき体の表面に、クロムなどの金属を析出させる金属めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から高耐蝕性硬質めっきを得るために、クロムめっきを行っている。このとき、被めっき体の表面に直接クロムめっきを施すとクラックが生じやすいため、被めっき体の表面にニッケルめっきを施して当該被めっき体表面を均一にした後に、クロムめっきを施している。すなわち、一般的な高耐蝕性硬質クロムめっきは、ニッケルとクロムの2層構造となっている。

【0003】上記クロムの析出は、めっき槽内のめっき液に被めっき体を浸漬した状態で直流電流で通電してクロム層をめっき面に析出することで行われる。電解は、一般的には、10~60A/dm<sup>2</sup>の直流電流を連続通電して行われる。また、めっき液の浴温は40~60°C程度である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記電気めっき方法では、得られるクロム層の膜厚が10μm程度以下と薄くせざるを得ず、膜厚を厚くしようとするとクラックが生じて耐蝕性が不足するおそれがある。また、めっき皮膜の光沢も余り良くないという問題もある。

【0005】上記クラックは、クロムの電解析出と同時に発生する水素による応力によって発生する。すなわ

ち、還元析出する際に、クロム1原子に対して8~10個程度の水素が発生するが、上記従来例では、金属イオンがシャワーのように被めっき体表面にそがれるので、還元してから格子組み込みまでの時間が十分にとれない。このため、析出するクロム層が原子密度の低い結晶格子として成長すると共に、クロム層に水素がとり込まれる。したがって、膜厚を厚くするほど、クラックが発生しやすくなる。

【0006】本発明は、上記のような問題点に着目してなされたもので、光沢が良く且つ耐食性、耐摩耗性に優れた金属めっき皮膜を得る金属めっき方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のうち請求項1に記載した発明は、周期的に通電するパルス電解にてパルスめっきする金属めっき方法であって、パルス電解の条件として、格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比が0.28以下となるパルス周波数及び電流密度とし、そのパルス周波数のデューティ比を0.5以下とし、パルス波形の歪により発生する完全休止時間を、電流中断時間の2分の1以上とすることを特徴とするものである。

【0008】ここで、上記「格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比」は、無次元数である。ここでいう「格子高さ」とは、結晶面配向が原子密度の最も高い(111)面に配向したときの格子高さを指す。なお、「格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比」とは、「(1パルス当たりの析出格子量)/格子高さ」であって、本明細書中にあっては、「格子高さに対する1パルス当たりの析出格子量の比」を単に析出格子量比率と記載する場合もある。

【0009】また、上記デューティ比とは、 $t_i / (t_i + t_o)$ を言う(図2を参照)。ここで、

$t_i$  : パルス通電時間

$t_o$  : 電流中断時間

である。

【0010】また、パルス波形が理想の波形であれば、電流中断時間 $t_o$ が電極間に電流が流れていない時間となるが、波形の歪によって実際に電流が流れていない時間が異なる。この実際に電流の流れていない非通電時間を、上記完全休止時間 $t_k$ と呼ぶ。本発明によれば、電流中断時間 $t_o$ に水素は離散してめっき皮膜への水素の取り込みが抑えられると共に、1パルス当たりの還元原子量を制御することで、析出された金属の結晶面が制御され、クラックの無いめっきをすることが可能となる。なお、上記1パルス当たりの還元原子量の制御は、電流密度と周波数によって行うことができる。

【0011】また、パルス電解法による電気めっきとして、陰極界面から放出された水素を界面から遠方に離散させて、クロムの結晶粒子内に水素が吸蔵される確率を

小さくし、且つ高エネルギー面の優先方位配列が現れ、クラックの発生を防止すると共に皮膜の耐摩耗性、延性、硬さなどが向上する。体心立方格子であるクロムのめっきの場合には、結晶面配向が、原子密度の最も高い(111)面に配向され、本発明の条件にすることでその配向率を95%以上とすることができます。

【0012】本発明の数値限定について説明する。後述のように、パルスの周波数をパラメータとして、1パルス当たりの析出格子量とクラックの有無との関係を求めたところ、析出格子量比率が0.28以下(700Hz以上)では、クラックが発生しないことを確認したため(表1参照)、析出格子量比率を0.28以下(700Hz以上)とした。

【0013】なお、通常金属めっきで使用される電流密度が10~1200A/dm<sup>2</sup>の範囲では、電流密度を一定に設定すると、析出格子量比率とパルスの周波数との関係はほぼ同じである。そして、上記析出格子量比率が約0.28で700Hzであり、また、上記析出格子量比率が約0.22で900Hzである。さらに、後述のように、周波数を900Hz以上とすることであれまき皮膜の表面粗さ等が安定して向上するので、好ましくは、析出格子量比率を約0.22以下とすることが好ましい。

【0014】また、デューティ比を0.5にした場合で、安定してクラックの発生が無かったので、デューティ比を0.5以下とした。なお、デューティ比が小さい程、通電の休止時間の割合が長くなる。また、同じ電流密度では、周波数を高くするほど、1パルス当たりの通電の休止時間は短くなるが、1パルス当たりの電解量も減少する。ここで、デューティ比の下限値に限定はない。ただし、当該デューティ比を小さくするほど、通電しない休止時間が長くなっている、発生した水素の離散には有効であるが、その分めっき時間が長くなる。

【0015】また、電流密度を高くするほどパルス波形に歪を生じ易くなり、理想波形における電流の休止時間(電流中止時間)よりも、実際に電流が流れない時間(完全休止時間)が短くなる。これに鑑み、電流中止時間と完全休止時間との関係を求めたところ、完全休止時間が電流中止時間の2分の1未満ではクラックが発生したため、本発明では、完全休止時間を電流中止時間の2分の1以上と規定している。

【0016】次に、請求項2に記載した発明は、請求項1に記載した構成に対し、パルス周波数を900Hz以上とすることを特徴とするものである。本発明によれば、上述のように、パルス周波数を900Hz以上に設定することで、安定して結晶粒径が小さくなり、且つ表面粗さが向上する(図5及び図7参照)。

【0017】次に、請求項3に記載した発明は、請求項1又は請求項2に記載した構成に対し、被めっき体に接触するめっき液を0.04(m/s)以上の流速で流動

させた状態でパルスめっきを行うことを特徴とするものである。めっき液を流動させることで、発生した水素の離散が促進されて、より水素の取り込みが抑えられる。

【0018】そして、めっき液の流速とめっき皮膜の結晶粒径との関係を求めたところ、0.04(m/s)以上の流速とすることで、安定して結晶の微細化及び上記高エネルギー面の配向率が向上したため(図3及び図4参照)、流速を0.04(m/s)以上と規定している。なお、流速の上限は限定されないが、めっき液の組成や粘性、メッキ槽内のめっき液の流路などから、流動するめっき液に被めっき体近傍で渦などの乱流が発生しない程度の速度に抑えることが好ましい。

【0019】次に、請求項4に記載した発明は、請求項3に記載した構成に対し、パルス周波数を900Hz以上とすることと共に、析出格子量比率をY、パルス周波数をX(Hz)とした場合に、下記式を満足することを特徴とするものである。

$$Y \leq -0.0932 \times 1n(X) + 0.8376$$

このような範囲に規定することで、高温下での耐食性も向上する(図15参照)。

【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明する。図1は、本実施形態に係るめっき装置を示す構成図である。なお、本実施形態は、金属めっきとしてクロムめっきを例に説明する。符号1は、めっき電解槽1であって、軸を上下にした円筒状のめっき槽本体2の内径面に沿ってめっき槽本体2と同軸に円筒状の陽極板3が配置されている。上記めっき槽本体2の中心には、陰極棒4に連通した被めっき体5が配置されている。本実施形態では、被めっき体5の外表面であるめっき面が円筒形状の場合とする。

【0021】図1中、符号6及び7はカラーを、符号8はセンタポールを、符号9はセンタガイド台を表している。被めっき体5と陽極板3との間にはシールド筒10が配置されて、挿入時やめっき時に、被めっき体5が陽極板3に干渉することを防止している。上記めっき槽本体2の下端面は、めっき液タンク11にポンプを介して連通して、めっき液がめっき液タンク11からめっき槽本体2内に圧送されるようになっている。

【0022】また、上記めっき槽本体2の上端部には、オーバーフロー槽12が連通し、そのオーバーフロー槽12に流れ込んだめっき液が上記めっき液タンク11に流れ、これによって、めっき液が循環する。図1中、矢印がめっき液の流動方向を示す。上記構成のめっき電解槽1では、めっき液が下側から上方に向けて流動し、被めっき体5の表面に沿って平行に且つ周方向全周に一様に流れる。

【0023】また、上記陰極棒4と陽極板3とはパルス発振器13に接続されて、両者4,3の間に周期的にパ

ルス電流を供給可能となっている。ここで、上記めっき液は、従来使用されているめっき液が使用される。例えば、めっき液を、クロム酸と硫酸及び添加剤の混合液から構成し、めっき槽本体2内での浴温を75°C程度とする。

【0024】なお、上記めっき槽本体2に挿入する被めっき体5は、従来と同様に、予め表面研磨及びアルカリ脱脂などの前処理が施されている。そして、めっき液タンク11内のめっき液を0.04(m/秒)以上の流速でめっき槽本体2に送り込みつつ、パルスめっきの条件として、デューティ比を0.5、周波数を1500Hz、電流密度を50A/dm<sup>2</sup>に設定してパルス電解を施して、膜厚15μmのクロムめっきを施す。なお、めっき時間は約30分となる。

【0025】上記のようなめっき装置でクロムめっきを施すと、被めっき体5に予めニッケルめっきを施しておかなくても、クラックの無いクロムめっきを施すことができる。しかも、水素の取り込みも抑えられクラックの発生が無く且つ結晶密度も高いので、膜厚を厚く設定することができ、しかも、形成されためっき皮膜に光沢もある。

【0026】上記めっき電解槽1は、被めっき体5の表面に沿って、周方向全周均一な速度でめっき液を流すことができるので、被めっき体5のめっき面全域に亘って、均一に発生した水素の離散が図られて、めっき面全域での光沢、表面粗度、延性などが向上する。ここで、上記実施形態では、めっき液を流動させながら電気めっきを行っているが、めっき液を流動させないで電気めっきを実施しても良い。但し、上記0.04(m/秒)の流速でめっき液を流動させながらめっきを行った方が、析出されたクロム層の結晶の緻密化及び微細化を図ることができる。

【0027】また、本実施形態では、パルス周波数を1500Hzとしているが、これに限定しない。900Hz

以上であって、析出格子量比率が0.28以下となるように制御することで、安定して結晶粒子が小さくなり、且つ、表面粗さが向上する。すなわち、緻密で均質のめっき膜が形成され、且つ光沢が増す。次に、第2実施形態について説明する。本実施形態の基本構成は、上記第1実施形態と同様である。

【0028】但し、パルス周波数を900Hz以上に設定すると共に、析出格子量比率をY、パルス周波数をX(Hz)とした場合に、下記式を満足するように、パルス周波数に応じて電流密度を制御した点が異なる。

$$Y \leq -0.0932 \times 1n(X) + 0.8376$$

ここで、上記析出格子量比率は、パルス周波数や電流密度を変化させることで変化させることができる。但し、浴温によっても変化するので、当該浴温の変動による変動量を見込んで本願範囲となるようにパルス周波数や電流密度を設定すればよい。

【0029】本実施形態のめっき皮膜は、当該めっき皮膜を施した被めっき体を高温下(160°C)の環境で使用しても、当該めっき皮膜にクラックが発生しない。つまり、めっき皮膜の耐食性が向上する。その他の作用効果は、上記第1実施形態と同様である。

【0030】

#### 【実施例】

第1実施例：「1パルス当たりの析出格子量について」上記構成の電気めっき装置で、周波数をパラメータとして膜厚20μmのクロムを被めっき体5に析出させた際の、めっき皮膜にクラックの発生の有無、及びそのときの析出格子量比率を計算して求めた。但し、電流密度を175A/dm<sup>2</sup>と一定に設定し、また、めっき液の流动は行っていない。

【0031】その結果を、表1に示す。

【0032】

【表1】

周波数	1パルス当たりの析出量(A)	1パルス当たりの析出格子量の比	クラックの有無
4,950	0.0614	0.0369	○(無)
2,100	0.1559	0.0937	○(無)
1,500	0.2183	0.1313	○(無)
1,000	0.3274	0.1969	○(無)
900	0.3338	0.2188	○(無)
800	0.4093	0.2461	○(無)
750	0.4366	0.2625	○(無)
700	0.4677	0.2812	○(無)
500	0.8548	0.3937	×(有)
330	0.9922	0.5966	×(有)

【0033】この表1から分かるように、周波数を700Hz以上に設定すれば、つまり、格子高さに対する析出格子量の比が0.28以下になれば、膜厚が20μmと厚く且つ下地としてニッケルめっきを施しておかなくても、クラックの無いクロムめっきを施せることが分かる。なお、上記表1は、電流密度が50A/dm<sup>2</sup>等で

あっても同様な結果を得ることを確認している。

【0034】第2実施例：「流速について」

次に示す電気めっきの条件にて、流動させるめっき液の速度をパラメータとして、析出されたクロム層の結晶粒径を求めてみたところ、表2に示す結果を得た。

めっき条件

周波数: 1500 Hz

電流密度: 250 A/dm<sup>2</sup>

めっき槽本体2内の浴温: 75°C

通电量: 280 A・分

陰極: S45C研磨材

陽極: 鉛

粒径の測定条件

X線回折にて下記シェラーの式により算出

$$D = \kappa \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

ここで、D: 結晶粒径

 $\lambda$ : 測定X線波長 = 1.5405 (Cu K $\alpha$ ) $\beta$ : 半値幅 (ラジアン) $\theta$ : 回折線のプラグ角 $\kappa$ : シェラー定数 = 0.94

である。

【0035】

【表2】

流速(m/s)	結晶粒径(nm)	半値幅(rad)	プラグ角(°)	2θ	半値幅(°)
0.013	12.830	0.0297	87.640	135.280	1.705
0.027	11.244	0.0338	87.590	135.180	1.941
0.044	7.751	0.0489	87.520	135.040	2.803
0.067	7.840	0.0438	87.620	135.240	2.789
0.095	7.980	0.0480	87.730	135.460	2.755

$$1^\circ = 0.01745 \text{ rad}$$

【0036】表2に基づき流速と結晶粒径との関係を求めてみると、図3となる。この図3から分かるように、流速を0.04 (m/秒) 以上にすることで、安定して結晶粒径を小さくすることができる。また、面配向率について求めてみたところ、図4に示す結果を得た。この図4から分かるように、流速を0.04 (m/秒) 以上に設定することで、(111)面配向率を96%以上にすることができ、クロム層が緻密化していることが分かる。

る。この緻密化という観点を加味すると、流速は0.067 (m/秒) 以上とすることが好ましい。

【0037】第3実施例

次に示す電気めっきの条件にて、周波数をパラメータとして、析出されたクロム層の結晶粒径を求めてみたところ、表3に示す結果を得た。

【0038】

【表3】

周波数(Hz)	結晶粒径(nm)	半値幅(rad)	プラグ角(°)	2θ	半値幅(°)
330	17.136	0.010	32.300	84.60	0.905
500	17.336	0.009	22.210	44.42	0.518
700	13.610	0.028	67.920	135.24	1.591
800	12.260	0.031	67.580	135.18	1.773
900	9.250	0.041	67.540	135.08	2.370
1,000	8.490	0.045	67.700	135.40	2.000
1,830	8.110	0.047	67.650	135.30	2.711
3,000	7.637	0.050	67.710	135.42	2.897
5,000	7.716	0.049	67.720	135.44	2.838

$$1^\circ = 0.01745 \text{ rad}$$

【0039】条件

周波数: 330~5000 Hz

電流密度: 175 A/dm<sup>2</sup>

めっき槽内の浴温: 75°C

通电量: 520 A・分

陰極: S45C研磨材

陽極: 白金

めっき液は流動させず、エア攪拌する。

【0040】粒径の測定条件

X線回折にて下記シェラーの式により算出

$$D = \kappa \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

ここで、D: 結晶粒径

 $\lambda$ : 測定X線波長 = 1.5405 (Cu K $\alpha$ ) $\beta$ : 半値幅 (ラジアン) $\theta$ : 回折線のプラグ角 $\kappa$ : シェラー定数 = 0.94

上記表3に基づき周波数と結晶粒径との関係を求めてみると、図5となる。

【0041】この表3及び図5から分かるように、周波数を700 Hz以上にすることで、析出したクロム層の粒径を1.2~3 (nm) 以下と制御することができる。特に周波数を900 Hz以上にすることで、安定して結晶粒径を約1.0 (nm) 以下にすることができることが分かる。さらに、表面粗さについて、調べたところ、表4に示す結果を得た。

【0042】

【表4】

周波数(Hz)	表面粗さ(Ra)	表面粗さ(Ra)
700	0.047	0.269
800	0.039	0.241
900	0.017	0.080
1,000	0.019	0.084
1,630	0.020	0.089

数値は平均値

【0043】なお、測定には、小坂研究所製SE3500を使用し、測定条件をカットオフ：0.25mm、測定長さ：1.25mm、N：5とした。上記表4に基づき表面粗さと周波数の関係を図示すると、図6及び図7となる。この図6及び図7から分かるように、周波数が900Hz以上とすることで、下地としてのニッケルめっきをほどこさなくても、急激に表面粗さが向上することが分かる。

【0044】ここで、各周波数における、析出されたクロム層表面の状態、及びそのときのパルス波形について、図8～図11に示す。この図からも、周波数を高くするほど表面の光沢が向上することが分かる。さらに、(111)面配向率について調査したところ、図12に示す結果を得た。この図12から分かるように、周波数を700Hz以上、つまり析出格子量比率を0.28以下にすることで、(111)面配向率を98%以上にできる。

【0045】さらにまた、周波数と皮膜硬さについて求めたところ、表5に示す結果を得た。

【0046】

【表5】

周波数(Hz)	皮膜硬さ(Hk)	皮膜硬さ(Hv)
700	401	479
800	596	587
900	860	825
1,000	959	805
1,630	1,000	927

硬さ数値は平均値

【0047】測定は、アカシ製MVK-H3型微小硬さ試験器を使用し、測定荷重245mN、N=5にて測定したものである。図13及び図14に、表5をグラフ化したものを示す。一般に800(Hv)以上の硬さが要求されるが、周波数を900Hz以上とすることで、下地としてニッケルめっきを施さなくても、要求される硬さが確保されることが分かる。

【0048】次に、第4実施例について説明する。上記第2実施形態(請求項4)の効果を確認すべく、図1に示す構成の電気めっき装置を使用して、次に掲げるめっき条件にて被めっき体5にクロムを析出させた。このとき、表6に示すように、各パスル周波数において、電流密度の設定を変更することで析出格子量比率を変更して複数の供試体(被めっき体)を作成した。

【0049】上記めっき工程終了後に、被めっき体を160°Cで加熱した状態で1時間保持し、その後、自然冷却させた。その後の被めっき体5のめっき皮膜についてクラック発生の有無を調査(以下、耐熱性評価試験と呼ぶ)した。なお、浴温の温度によっても上記析出格子量比率は変動する。その結果を、表6に併記すると共に、図15に示す。

【0050】条件

周波数：1000～5000Hz

電流密度：130～300A/dm<sup>2</sup>

めっき槽内の浴温：75～78°C

通電量：2330A・分

陰極：S45C研磨材

陽極：鉛

めっき液の流動：0.07m/s

【0051】

【表6】

周波数 (Hz)	1パルス当りの 析出量(A)	1パルス当りの 析出格子量の比	クラックの有無 (耐熱性評価試験)	クラックの有無 (耐熱性評価後)
1000	0.2835	0.170	○	○
1000	0.3271	0.197	○	○
1000	0.3850	0.232	○	○
1000	0.4087	0.246	○	×
1500	0.1851	0.111	○	○
1500	0.2174	0.131	○	○
1500	0.2583	0.155	○	○
1500	0.2673	0.161	○	○
1500	0.2771	0.167	○	○
1500	0.2977	0.179	○	×
1500	0.3210	0.193	○	×
1500	0.3326	0.200	○	×
1500	0.3359	0.202	○	×
1500	0.3828	0.218	○	×
1500	0.3775	0.227	○	×
1600	0.2727	0.164	○	○
2000	0.1963	0.118	○	○
2000	0.2195	0.132	○	○
2000	0.2362	0.142	○	○
2000	0.2400	0.144	○	×
2000	0.2910	0.175	○	×
2000	0.3002	0.180	○	○
2000	0.3293	0.198	○	×
2600	0.1947	0.093	○	○
2900	0.1347	0.081	○	○
2900	0.1464	0.088	○	○
2900	0.1613	0.097	○	○
2900	0.1829	0.110	○	○
2900	0.1996	0.120	○	×
2900	0.2145	0.129	○	○
3000	0.1280	0.077	○	○
3000	0.1696	0.102	○	○
3000	0.1987	0.120	○	○
3000	0.2093	0.126	○	×
3000	0.2199	0.132	○	×
3000	0.2356	0.142	○	×
3100	0.1231	0.074	○	○
3700	0.1098	0.066	○	○
4000	0.1010	0.061	○	○
4000	0.1145	0.069	○	○
4000	0.1281	0.077	○	×
4000	0.1356	0.082	○	×
4000	0.1414	0.085	○	○
4000	0.1531	0.092	○	×
4500	0.1031	0.062	○	×
4500	0.1048	0.063	○	×
4500	0.1048	0.063	○	○
4500	0.1098	0.066	○	×
4500	0.1131	0.068	○	○
4500	0.1148	0.069	○	○
4500	0.1164	0.070	○	○
4500	0.1197	0.072	○	×
4500	0.1247	0.075	○	○
5000	0.0965	0.058	○	×
5000	0.1048	0.063	○	×

【0052】図15から分かるように、析出格子量比率が0.28未満であって、且つ所定の境界ラインAよりも上方の領域にあっては、めっき直後に被めっき体5のめっき皮膜にはクラック発生は無いものの、耐熱性評価試験後において、めっき皮膜にクラックが発生している供試体が確認できた。一方、本願請求項4に基づき、上記境界ラインAよりも下側の領域にあっては、めっき直後に被めっき体5のめっき皮膜にクラック発生は無く、しかも、耐熱性評価試験後においても、めっき皮膜にク

ラックの発生が認められなかった。つまり、高温環境下における耐食性が高いことが分かる。

【0053】そして、上記境界ラインAについて、析出格子量比率をY、パルス周波数をX(Hz)とおくと、  

$$Y = -0.0932 \times \ln(X) + 0.8376$$

に近似できる。このように、本願請求項4に係る発明に基づいてめっき皮膜を形成すれば、めっき後の被めっき体を160℃の高温環境下で使用しても、めっき皮膜に

に対するクラック発生を抑えつつ高い耐食性を維持し続けることができる事が分かる。

#### 【0054】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明を採用すると、必ずしも下地めっき処理を施さなくても、耐食性に優れた金属めっきを施すことができるという効果がある。このとき、請求項2に係る発明を採用すると、安定して結晶粒径が小さくなると共に表面粗さが向上する結果、めっき皮膜が緻密で均一になり、且つ光沢が増すという効果がある。

【0055】また、請求項3に係る発明を採用する場合にあっても、安定して結晶粒径が小さくなると共に表面粗さが向上する結果、めっき皮膜が緻密で均一になり、且つ光沢が増すという効果がある。特に、請求項2と併用することで、この効果が一層大きくなる。また、請求項4に係る発明を採用すると、高温環境下における耐食性も高くなるという効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく実施形態に係るめっき装置の構成を示す概略図である。

【図2】パルス波形の説明図であり、(a)は理想的なパルス波形を、(b)は歪が生じた状態のパルス波形の一例を示す。

#### 【図3】流速と結晶粒径との関係を示す図である。

#### 【図4】流速と面配向率との関係を示す図である。

#### 【図5】周波数と結晶粒径との関係を示す図である。

#### 【図6】周波数と表面粗さとの関係を示す図である。

#### 【図7】周波数と表面粗さとの関係を示す図である。

【図8】周波数が1000Hzでの状態を示すもので、(a)が表面の状態を示す図を、(b)がパルス波形をそれぞれ示す。

【図9】周波数が900Hzでの状態を示すもので、(a)が表面の状態を示す図を、(b)がパルス波形をそれぞれ示す。

【図10】周波数が800Hzでの状態を示すもので、(a)が表面の状態を示す図を、(b)がパルス波形をそれぞれ示す。

【図11】周波数が700Hzでの状態を示すもので、(a)が表面の状態を示す図を、(b)がパルス波形をそれぞれ示す。

【図12】周波数と面配向率との関係を示す図である。

【図13】周波数とヌーフ硬さを示す図である。

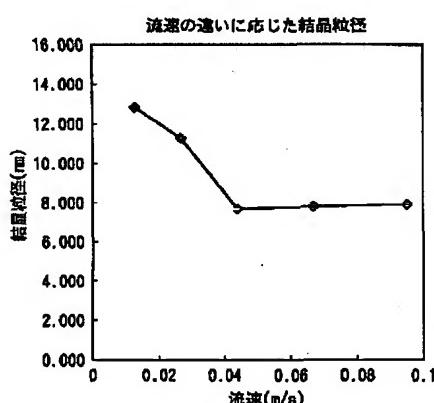
【図14】周波数とマイクロビッカース硬さを示す図である。

【図15】第4実施例における1パルス当たりの析出格子量及び周波数と耐熱性との関係を示す図である。

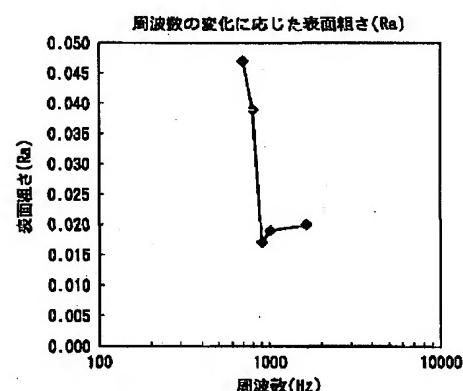
#### 【符号の説明】

- 1 めっき電解槽
- 2 メッキ槽本体
- 3 陽極板
- 4 陰極棒
- 5 被めっき体
- 6、7 カラー
- 8 センタポール
- 9 センタガイド台
- 11 めっき液タンク
- 12 オーバーフロー槽
- 13 パルス発振器
- $t_i$  パルス通電時間
- $t_0$  電流中断時間
- $t_k$  完全休止時間

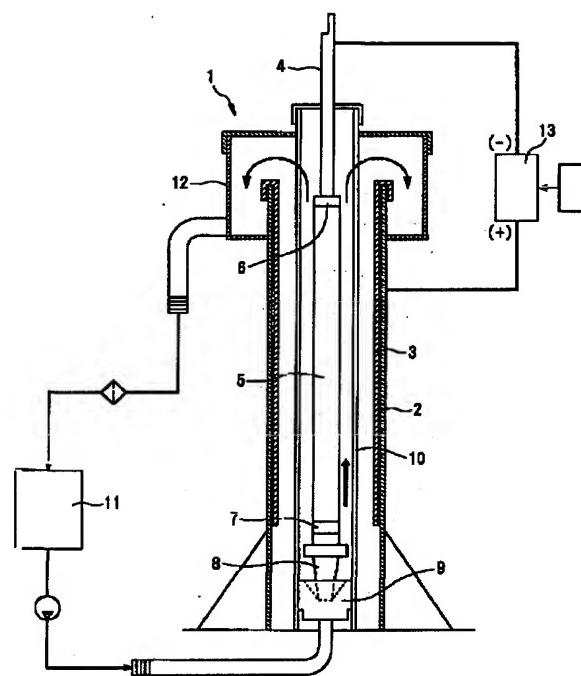
【図3】



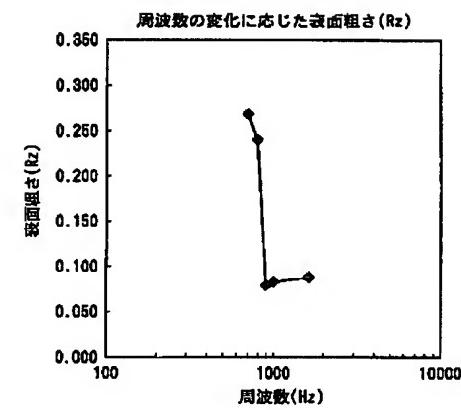
【図6】



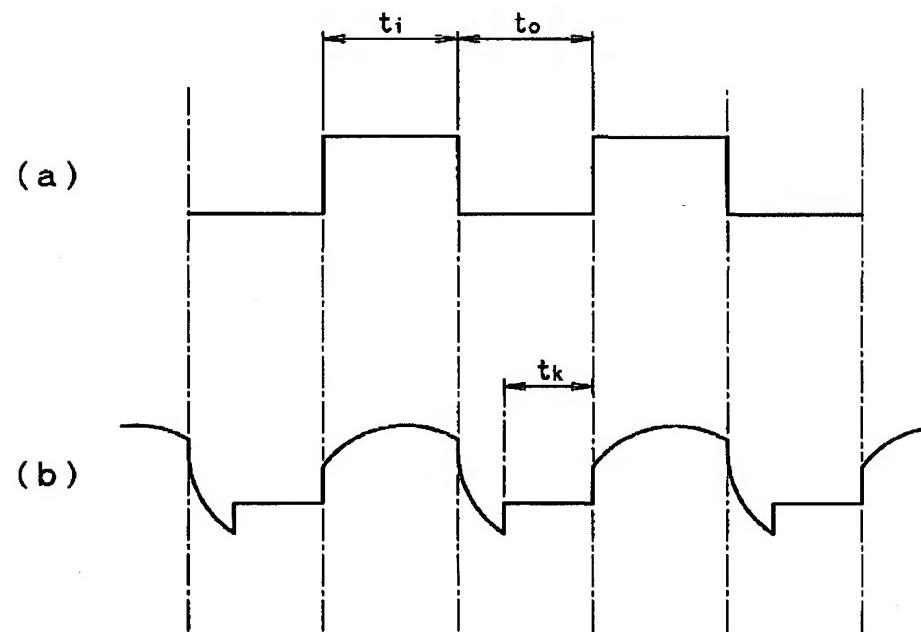
【図1】



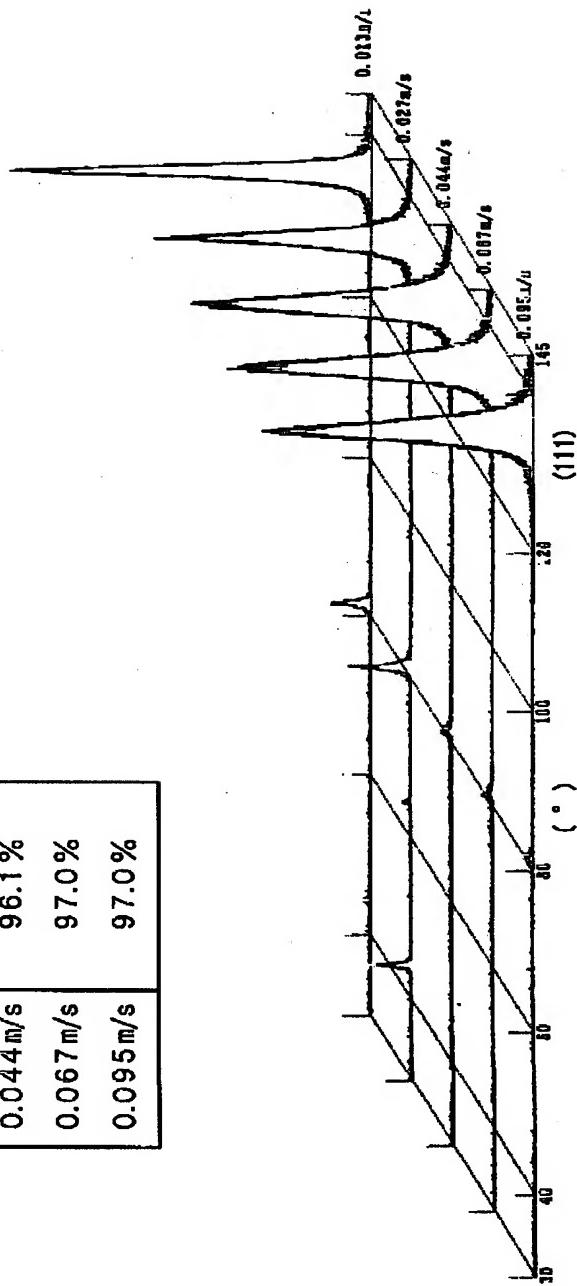
【図7】



【図2】

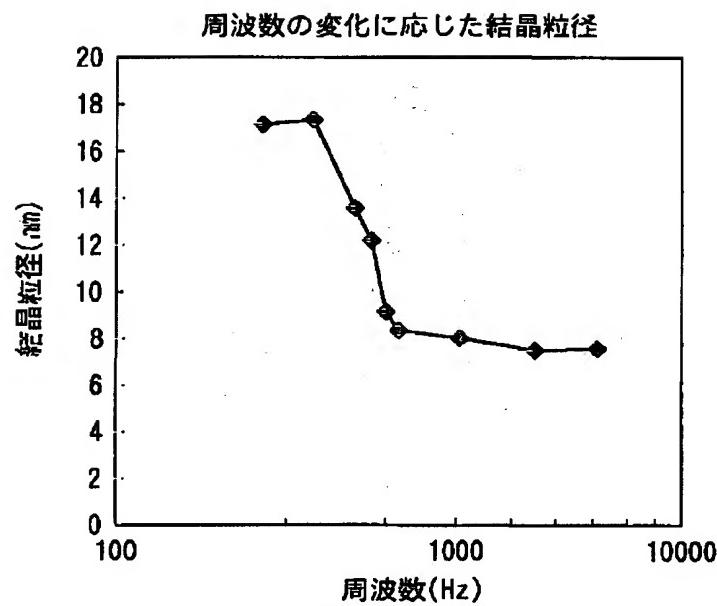


【図4】

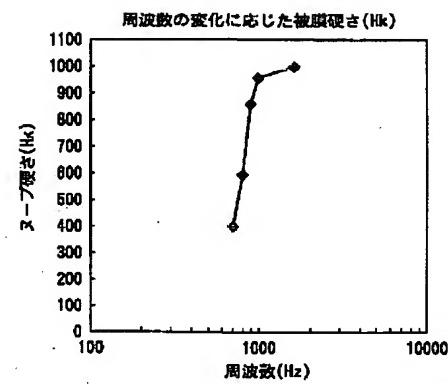


流速	(111) 配向率
0.013m/s	86.9%
0.027m/s	70.4%
0.044m/s	96.1%
0.067m/s	97.0%
0.095m/s	97.0%

【図5】



【図13】

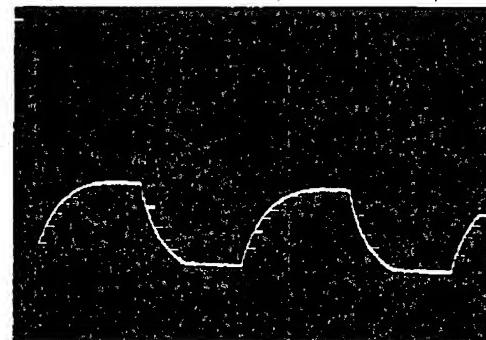


【図8】

(a)

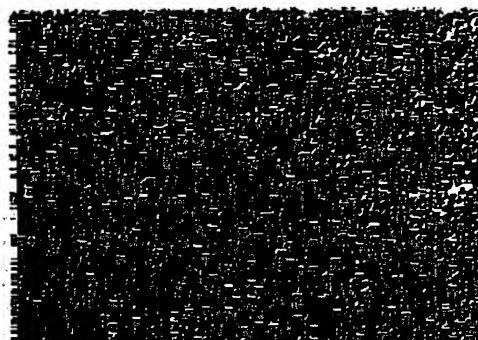


(b)

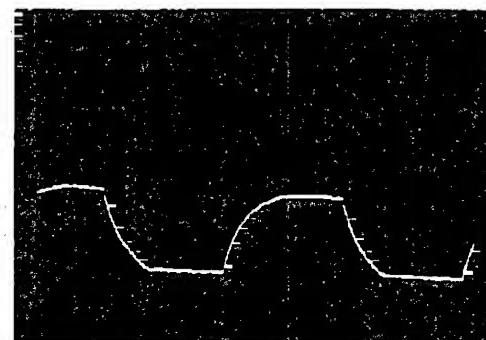


【図9】

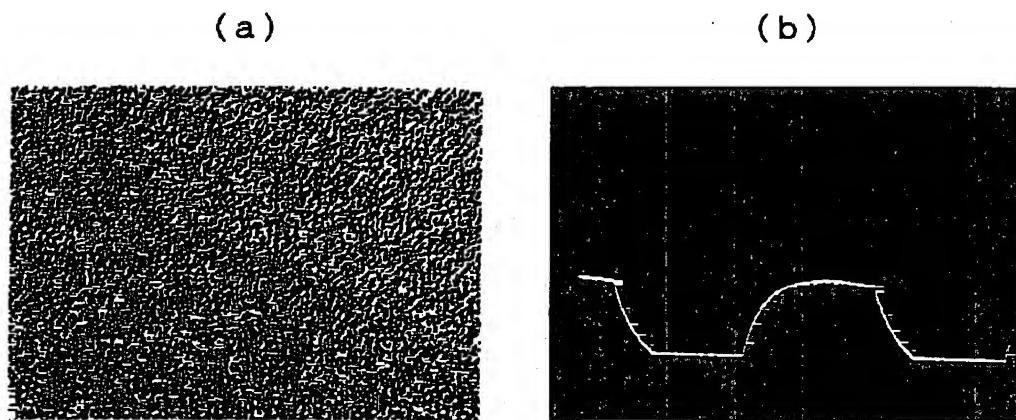
(a)



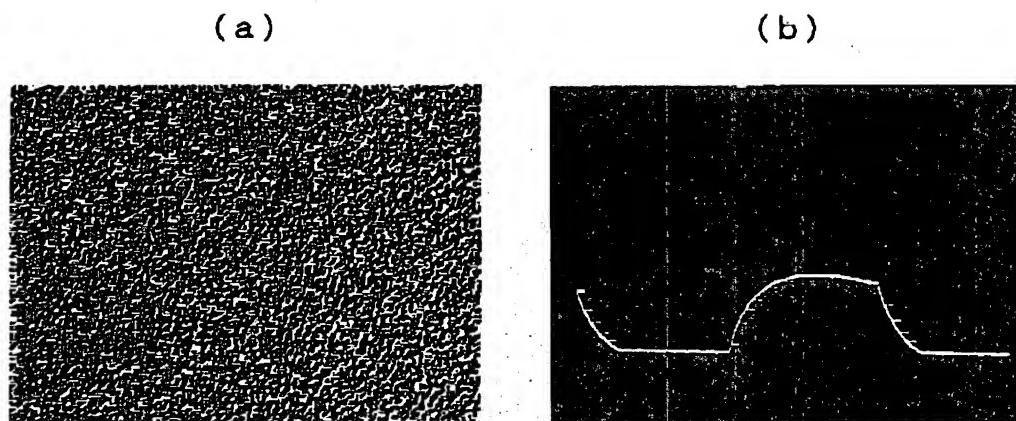
(b)



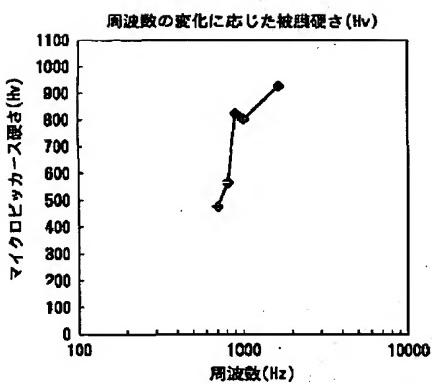
【図10】



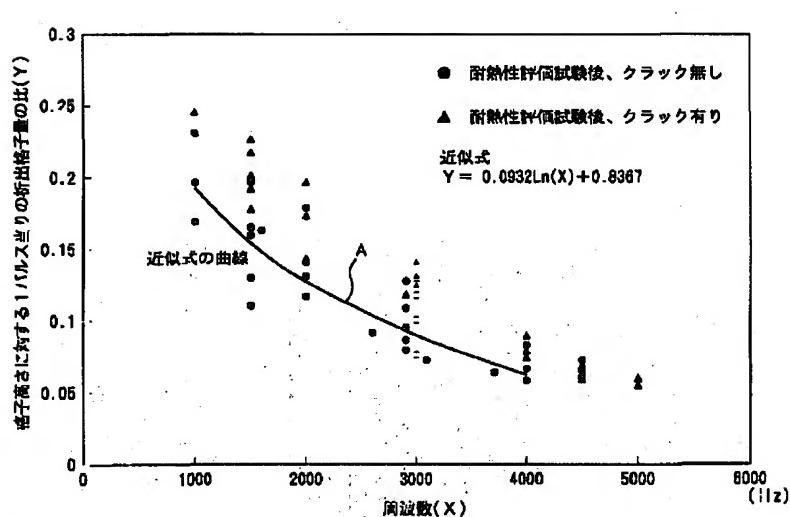
【図11】



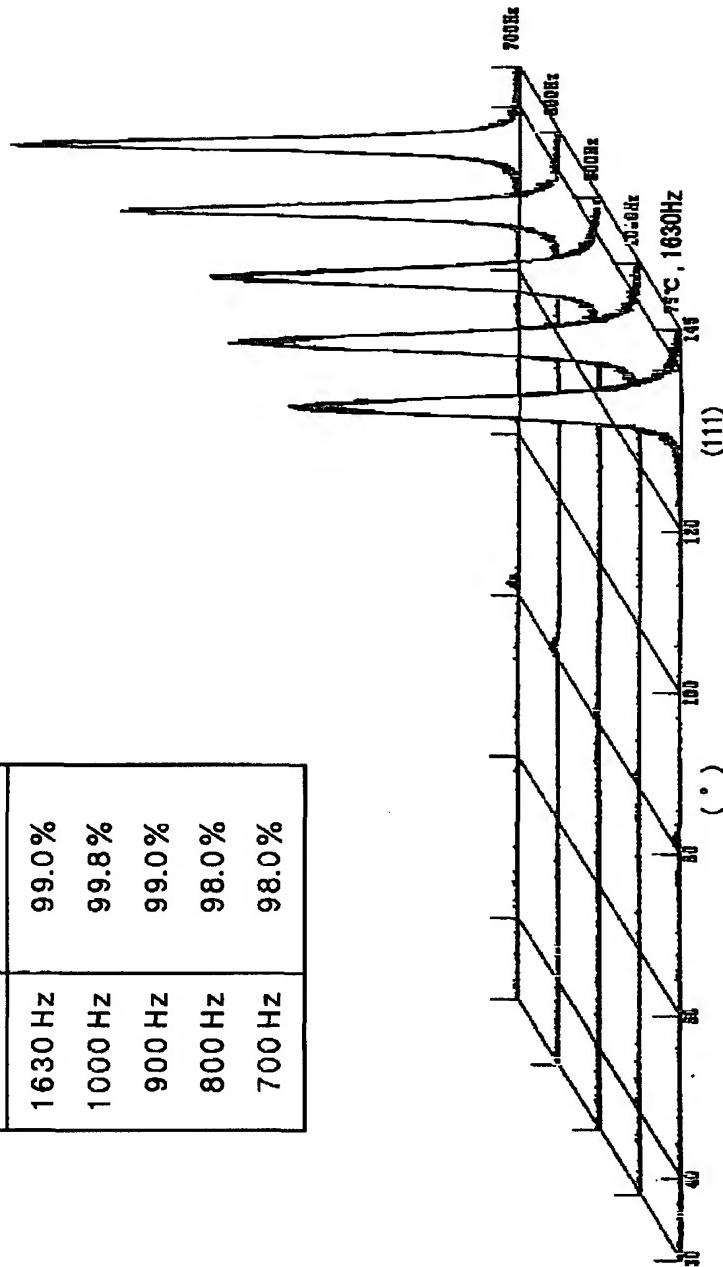
【図14】



【図15】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 真野 桂子  
静岡県掛川市逆川200番地の1 創輝株式  
会社内

Fターム(参考) 4K024 AA02 BA03 BB20 BB28 CA07  
CA10 CB05 GA02 GA03 GA04

